DOCKET NO.: 271657US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hisaya NISHIDE, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/13785

INTERNATIONAL FILING DATE: October 28, 2003

FOR: 3-BENZOYL-2,4,5-SUBSTITUTED PYRIDINE DERIVATIVES OR SALTS

THEREOF, AND FUNGICIDES CONTAINING THEM

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119 AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY Japan <u>APPLICATION NO</u> 2002-317759

DAY/MONTH/YEAR

31 October 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/13785. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted, OBLON, SPIVAK, McCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar

Registration No. 34,423

Customer Number 22850

(703) 413-3000 Fax No. (703) 413-2220 (OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD. et al.

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

RECEIVED IAN 3 D. 2004 YAMAMOTO, OGAWA & SENMYQ

SENMYO, Kenji Torimoto Kogyo Bldg. 38, Kanda-Higashimatsushitacho Chiyoda-ku, Tokyo 101-0042 Japan

IMPORTANT NOTIFICATION
International filing date (day/month/year) 28 October 2003 (28.10.2003)
Priority date (day/month/year) 31 October 2002 (31.10.2002)

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents. the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date

Priority application No.

Country or regional Office or PCT receiving Office

Date of receipt of priority document

31 Octo 2002 (31.10.2002)

2002-317759

JP

15 Janu 2004 (15.01.2004)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

David GEVAUX (Fax 338 7010)

Telephone No. (41-22) 338 8778

Facsimile No. (41-22) 338.70.10 Form PCT/IB/304 (January 2004)

Par'd FOT/PTO 29 APR 2005

PCT/JP03/13785

H JAPAN PATENT OFFICE

19.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年10月31日

出 願 号 Application Number:

特願2002-317759

[ST. 10/C]:

4000

[JP2002-317759]

15 JAN 2004 **WIPO** PCT

RECEIVED

出

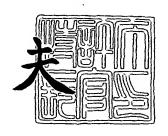
石原産業株式会社

人 Applicant(s):

> PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月25日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002050

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D213/53

A01N 43/40

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原産業株式会社

中央研究所内

【氏名】 西出 久哉

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原産業株式会社

中央研究所内

【氏名】 小川 宗和

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原産業株式会社

中央研究所内

【氏名】 谷村 豊史

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原産業株式会社

中央研究所内

【氏名】 樋口 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原産業株式会社

中央研究所内

【氏名】 小南 秀真

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原産業株式会社

中央研究所内



【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原産業株式会社

中央研究所内

【氏名】

西村 昭廣

【特許出願人】

【識別番号】

000000354

【住所又は居所】

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

【氏名又は名称】 石原産業株式会社

【代表者】

溝井 正彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

056823

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要



【書類名】

明細書

【発明の名称】 3-ベンゾイル-2,4,5-置換ピリジン誘導体またはその塩及びそれらを含有する殺菌剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-ブロモ-5-ク ロロ-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ク ロロ-4-エチル-2-メトキシピリジン、3-(4.5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-4.5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(5-エトキシ-4-メトキシ-2-メチルベンゾ イル)-4.5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベ ンゾイル)-4-ブロモ-5-クロロ-2-エトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-エトキシ-4-メチルピリジン、3-(2,3.4-トリメ トキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブロモ-4-クロロ-2-エトキシピリジン、3-(2,3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-クロロ-5-ヨード-2-メトキシピリジン 、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ヨード-2,4-ジメトキシピリ ジン、3-(2.3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メ チルチオピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2,4 -ジメトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4,5-ジブ ロモ-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-ブ ロモ-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2.3.4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイ ル)-5-ブロモ-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメト キシ-6-メチルベンゾイル)-4,5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリ <u> メトキシ-6-メチルベンゾイル)-2.4-ジクロロ-5-メチルピリジン、3-(2,3,4-ト</u> リメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2,4-ジクロロ-5-ヨードピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4-ヨード-5-メチルピリジン、3 -(2.3.4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4,5-ジメチルピリジン 、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-メトキシ-4,5-ジメチルピリ ジン、3-(2-エトキシ-3.4-ジメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-エトキシ-4.5-ジ メチルピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4,5-ジメチル-2 -メチルチオピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-プロモ-



4-クロロ-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4 -クロロ-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2.3.4-トリメトキシ-6-メチルベン ゾイル)-2-クロロ-5-トリフルオロメチル-4-メチルピリジン、3-(2,3,4-トリメ トキシ-6-メチルベンゾイル)-5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-4-メチルピリ ジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2.4-ジクロロ-5-トリフル オロメチルピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-クロロ-5 -トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベ ンゾイル)-5-クロロ-4-エチニル-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-フルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2,3 ,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブロモ-4-フルオロメチル-2-メトキシ ピリジン、3-(2.3.4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-フルオロメチル-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-ジフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メ チルベンゾイル)-5-エチル-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2.3 ,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルピリジン 、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブロモ-2-メトキシ-4-メチル ピリジン及び3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-トリフルオロメチ ル-2-メトキシ-5-メチルピリジンから成る群から選択される少なくとも一つの3-ベンゾイル-2,4,5-置換ピリジン誘導体またはその塩を有効成分として含有する 、耐雨性を有する殺菌剤。

【請求項2】3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-ブロモ-5-クロロ-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-エチル-2-メトキシピリジン、3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)-4,5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(5-エトキシ-4-メトキシ-2-メチルベンゾイル)-4,5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-ブロモ-5-クロロ-2-エトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-エトキシー4-メチルピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブロモ-4-クロロ-2-エトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブロモ-4-クロロ-5-ヨード-2-メトキシピリジン

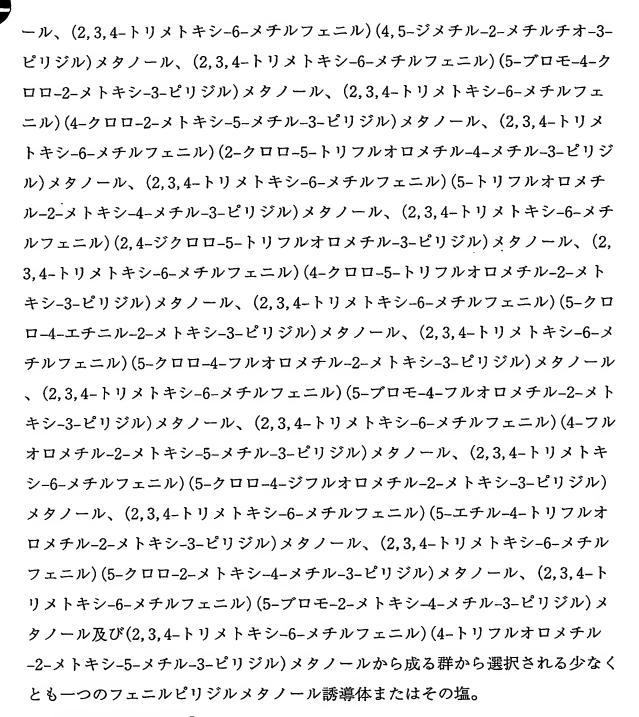


、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ヨード-2,4-ジメトキシピリ ジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メ チルチオピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2,4 _ジょトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4,5-ジブ ロモ-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-ブ ロモ-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイ ル)-5-ブロモ-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメト キシ-6-メチルベンゾイル)-4,5-ジクロロ-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリ **ょトキシ−6−メチルベンゾイル)−2.4−ジクロロ−5−メチルピリジン、3−(2,3,4−ト** リメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2.4-ジクロロ-5-ヨードピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4-ヨード-5-メチルピリジン、3 -(2.3.4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4.5-ジメチルピリジン 、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-メトキシ-4,5-ジメチルピリ ジン、3-(2-エトキシ-3,4-ジメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-エトキシ-4,5-ジ メチルピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4,5-ジメチル-2 -メチルチオピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブロモ-4-クロロ-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4 -クロロ-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベン ゾイル)-2-クロロ-5-トリフルオロメチル-4-メチルピリジン、3-(2,3,4-トリメ トキシ-6-メチルベンゾイル)-5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-4-メチルピリ ジン、3-(2.3.4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2,4-ジクロロ-5-トリフル オロメチルピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-クロロ-5 -トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベ ンゾイル)-5-クロロ-4-エチニル-2-メトキシピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-フルオロメチル-2-メトキシピリジン、3-(2.3 ,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブロモ-4-フルオロメチル-2-メトキシ ピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-フルオロメチル-2-メトキシ-5-メチルピリジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-4-ジフルオロメチル-2-メトキシピリジン及び3-(2,3,4-トリメトキシ-6-



メチルベンゾイル)-5-エチル-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジンから成る群から選択される少なくとも一つの3-ベンゾイル-2,4,5-置換ピリジン誘導体またはその塩。

【請求項3】(2.3.4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(4-ブロモ-5-クロロ-2-x++2-3-25-クロロ-4-エチル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール、(4,5-ジメトキシ-2-メ チルフェニル) (4.5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(5-エトキシ -4-メトキシ-2-メチルフェニル) (4,5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノ ール、(2.3.4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(4-ブロモ-5-クロロ-2-エトキシ -3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-2 -エトキシ-4-メチル-3-ピリジル)メタノール、(2.3.4-トリメトキシ-6-メチルフ ェニル) (5-ブロモ-4-クロロ-2-エトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2,3,4-トリ メトキシ-6-メチルフェニル) (4-クロロ-5-ヨード-2-メトキシ-3-ピリジル) メタ ノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-ヨード-2, 4-ジメトキシ-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(5-クロロ-2-メ トキシ-4-メチルチオ-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチル フェニル) (5-クロロ-2, 4-ジメトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2, 3, 4-トリメト キシ-6-メチルフェニル) (4,5-ジブロモ-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール、(2 ,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-ブロモ-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリ **ジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(5-ブロモ-4-トリフ** ルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メ チルフェニル)(4.5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール、(2.3.4-トリ メトキシ-6-メチルフェニル) (2,4-ジクロロ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール、 (2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2,4-ジクロロ-5-ヨード-3-ピリジル) メタノール、(2.3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(2-フルオロ-4-ヨード-5-メチル-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(2-フ ルオロ-4,5-ジメチル-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチル フェニル) (2-メトキシ-4, 5-ジメチル-3-ピリジル) メタノール、(2-エトキシ-3, 4 -ジメトキシ-6-メチルフェニル) (2-エトキシ-4, 5-ジメチル-3-ピリジル)メタノ



【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】

本発明は、特定の3-ベンゾイル-2,4,5-置換ピリジン誘導体またはそれらの塩、それらを含有する殺菌剤及びそれらを製造するための中間体に関する。

[0002]



【従来の技術】

WO02/2527には、殺菌剤として有用なベンゾイルピリジン誘導体が開示されている。しかしながら、そこには本発明化合物の具体的な記載はない。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

WO02/2527に開示されるベンゾイルピリジン誘導体は、種々の病害、特にイネ、ムギ類、野菜類、果実類および花卉類のうどんこ病、いもち病、さび病、べと病、疫病等に対して優れた予防効果および治療効果を発揮するが、さらなる改善の余地が残されている。

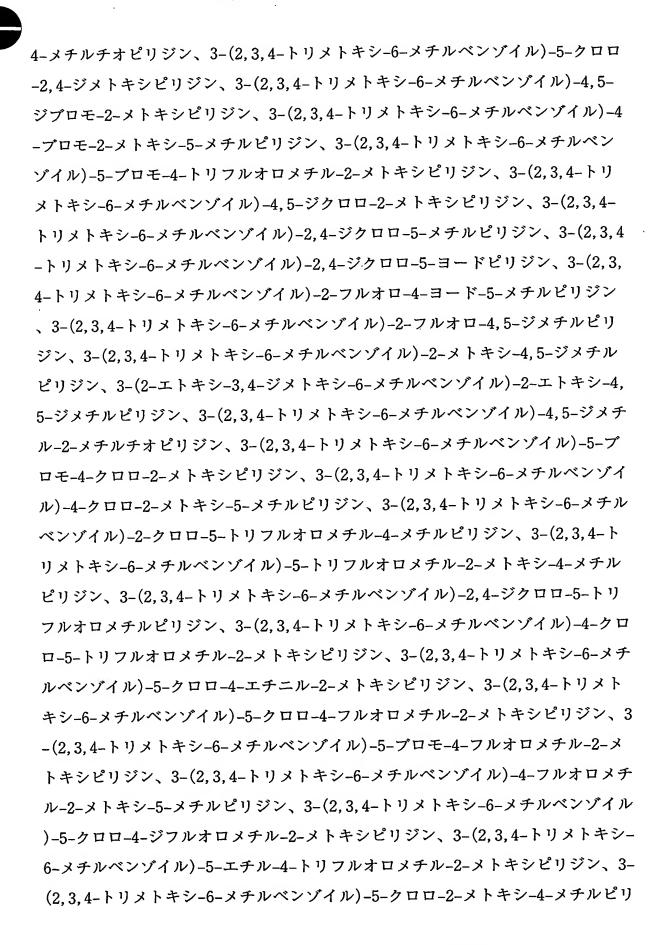
[0004]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ベンゾイルピリジン誘導体に関し広範な研究を行った結果、特定の3-ベンゾイル-2,4,5-置換ピリジン誘導体が、薬剤散布後に作物が降雨を被った場合において優れた効果を発揮できる、いわゆる耐雨性を有する化合物群であることを見出すに至った。本発明の化合物群は、優れた耐雨性を有することから、薬剤散布後の降雨を考慮して薬剤の使用回数或いは使用量等を増やす必要がなく、より安いコスト、より少ない手間で作物を病害から守ることができる。

[0005]

すなわち、本発明は、3-(2,3,4-1) メトキシ-6- メチルベンゾイル)-4- プロモ-5- クロロ-2- メトキシピリジン、3-(2,3,4-1) メトキシ-6- メチルベンゾイル)-5- クロロ-4- エチル-2- メトキシピリジン、3-(4,5- ジメトキシ-2- メチルベンゾイル)-4,5- ジクロロ-2- メトキシピリジン、3-(5- エトキシ-4- メトキシ-2- メチルベンゾイル)-4,5- ジクロロ-2- メトキシピリジン、3-(2,3,4-1) メトキシ-6- メチルベンゾイル)-4- プロモ-5- クロロ-2- エトキシ-4- メチルピリジン、3-(2,3,4-1) メトキシ-6- メチルベンゾイル)-5- クロロ-2- エトキシ-4- メチルピリジン、3-(2,3,4-1) リメトキシ-6- メチルベンゾイル)-5- プロモ-4- クロロ-2- エトキシピリジン、3-(2,3,4-1) ジン、3-(2,3,4-1) リメトキシ-6- メチルベンゾイル)-4- クロロ-5- ヨード-2- メトキシピリジン、3-(2,3,4-1) メトキシ-6- メチルベンゾイル)-5- ヨード-2 、キシピリジン、3-(2,3,4-1) リメトキシ-6- メチルベンゾイル)-5- フロロ-2- メトキシピリジン、3-(2,3,4-1) リメトキシ-6- メチルベンゾイル)-5- クロロ-2- メトキシ





ジン、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-プロモ-2-メトキシ-4-メ チルピリジン及び3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4-トリフルオロ メチル-2-メトキシ-5-メチルピリジンから成る群から選択される少なくとも一つ の3-ベンゾイル-2.4.5-置換ピリジン誘導体またはそれらの塩を有効成分として 含有する、耐雨性を有する殺菌剤に関する。

[0006]

上記3-ベンゾイル-2,4,5-置換ピリジン誘導体の塩としては、例えば塩酸塩、 臭化水素酸塩、リン酸塩、硫酸塩または硝酸塩のような無機酸塩;酢酸塩、安息 香酸塩、pートルエンスルホン酸塩、メタンスルホン酸塩、またはプロパンスル ホン酸塩のような有機酸塩が挙げられる。

[0007]

上記化合物は、WO02/2527に開示された製造方法によって得ることが できる。また、Journal of Organic Chemistry., 58,7832(1993)、European Jour nal of Organic Chemistry., 7, 1371-1376(2001)及び後記合成例に準じた方法を 用いることによっても合成することができる。

[0008]

具体的には、例えば、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(4-ブロモ-5-クロロ-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール、(2,3.4-トリメトキシ-6-メチルフ ェニル) (5-クロロ-4-エチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(4,5-ジメト キシ-2-メチルフェニル) (4.5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノール、(5 -エトキシ-4-メトキシ-2-メチルフェニル) (4.5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジ ル) メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-ブロモ-5-クロロ-2 -エトキシ-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(5 _クロロ-2-エトキシ-4-メチル-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6 -メチルフェニル) (5-ブロモ-4-クロロ-2-エトキシ-3-ピリジル)メタノール、(2. 3.4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-クロロ-5-ヨード-2-メトキシ-3-ピリジ ル) メタノール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-ヨード-2, 4-ジメト キシ-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(5-クロ ロ-2-メトキシ-4-メチルチオ-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-



メチルフェニル) (5-クロロ-2,4-ジメトキシ-3-ピリジル) メタノール、(2,3,4-ト リメトキシ-6-メチルフェニル) (4.5-ジブロモ-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノー ル、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(4-ブロモ-2-メトキシ-5-メチル-3 **-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-ブロモ-4-**トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ -6-メチルフェニル) (4,5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4 -トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2,4-ジクロロ-5-メチル-3-ピリジル) メタノ ール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(2,4-ジクロロ-5-ヨード-3-ピリ ジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(2-フルオロ-4-ヨー ド-5-メチル-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-フルオロ-4,5-ジメチル-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メ チルフェニル) (2-メトキシ-4, 5-ジメチル-3-ピリジル) メタノール、(2-エトキシ -3,4-ジメトキシ-6-メチルフェニル) (2-エトキシ-4,5-ジメチル-3-ピリジル) メ タノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(4,5-ジメチル-2-メチルチ オ-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(5-ブロモ -4-クロロ-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチル フェニル) (4-クロロ-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール、(2,3,4-ト リメトキシ-6-メチルフェニル) (2-クロロ-5-トリフルオロメチル-4-メチル-3-ピ リジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(5-トリフルオロ メチル-2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル)メタノール、(2.3.4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2,4-ジクロロ-5-トリフルオロメチル-3-ピリジル) メタノール 、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(4-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(5-クロロ-4-エチニル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4-フルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル) メタノ ール、(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-ブロモ-4-フルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(4-フルオロメチル-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメ トキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4-ジフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジ



ル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(5-エチル-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(5-クロロ-2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル)メタノール、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(5-ブロモ-2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル)メタノール及び(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル)メタノールから成る群から選択される少なくとも一つのフェニルピリジルメタノール誘導体またはそれらの塩を酸化することにより製造することができる。

[0009]

【発明の実施の形態】

上記の3-ベンゾイル-2,4,5-置換ピリジン誘導体またはそれらの塩は、殺菌剤の有効成分、特に農園芸用殺菌剤の有効成分として有用である。農園芸用殺菌剤としては、例えばイネのいもち病、ごま葉枯病、紋枯病;ムギ類のうどんこ病、赤かび病、さび病、雪腐病、裸黒穂病、眼紋病、葉枯病、ふ枯病;カンキツの黒点病、そうか病;リンゴのモニリア病、うどんこ病、斑点落葉病、黒星病;ナシの黒星病、黒斑病;モモの灰星病、黒星病、フォモプシス腐敗病;ブドウの黒とう病、晩腐病、うどんこ病、べと病;カキの炭そ病、落葉病;ウリ類の炭そ病、うどんこ病、つる枯病、べと病;トマトの輪紋病、葉かび病、疫病;アブラナ科野菜の黒斑病、バレイショの夏疫病、疫病;イチゴのうどんこ病;種々の作物の灰色かび病、菌核病等の病害の防除に有効であるが、特にムギ類、野菜類のうどんこ病およびイネのいもち病に優れた防除効果を示す。また、フザリウム菌、ピシウム菌、リゾクトニア菌、バーティシリウム菌、プラズモディオホーラ菌等の植物病原菌によって引き起こされる土壌病害の防除にも有効である。

[0010]

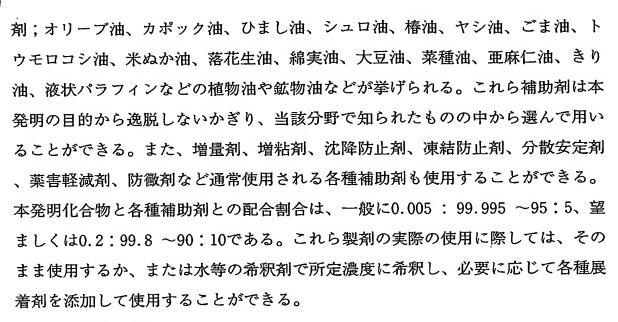
また、本発明に係る有効成分化合物(以下、本発明化合物と略す)は、優れた 耐雨性を有し、薬剤散布後に作物が降雨を被った場合においても上記防除効果を 持続するので、降雨の多い条件での使用に有効である。

[0011]

本発明化合物は、通常、該化合物と各種農業上の補助剤とを混合して粉剤、粒



剤、顆粒水和剤、水和剤、水性縣濁剤、油性懸濁剤、水溶剤、乳剤、液剤、ペー スト剤、エアゾール剤、微量散布剤などの種々の形態に製剤して使用されるが、 本発明の目的に適合するかぎり、通常の当該分野で用いられているあらゆる製剤 形態にすることができる。製剤に使用する補助剤としては、珪藻土、消石灰、炭 酸カルシウム、タルク、ホワイトカーボン、カオリン、ベントナイト、カオリナ イト及びセリサイトの混合物、クレー、炭酸ナトリウム、重曹、芒硝、ゼオライ ト、澱粉などの固型担体;水、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、ジオキ サン、アセトン、イソホロン、メチルイソブチルケトン、クロロベンゼン、シク ロヘキサン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトア ミド、N-メチル-2-ピロリドン、アルコールなどの溶剤;脂肪酸塩、安息香 酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリカルボン 酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキル硫酸塩、アルキルアリール硫酸塩、ア ルキルジグリコールエーテル硫酸塩、アルコール硫酸エステル塩、アルキルスル ホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アリールスルホン酸塩、リグニンス ルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリスチレンスルホ ン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、アルキルアリールリン酸塩、スチリルアリ ールリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキ シエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリ ールエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、 ポリオキシエチレンアルキルアリールリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸 ホルマリン縮合物の塩のような陰イオン系の界面活性剤や展着剤;ソルビタン脂 肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸ポリグリセライド、脂肪酸ア ルコールポリグリコールエーテル、アセチレングリコール、アセチレンアルコー ル、オキシアルキレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンアルキルエーテル 、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンスチリル アリールエーテル、ポリオキシエチレングリコールアルキルエーテル、ポリオキ シエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポ リオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油 、ポリオキシプロピレン脂肪酸エステルのような非イオン系の界面活性剤や展着



$[0\ 0\ 1\ 2]$

本発明化合物の使用濃度は、対象作物、使用方法、製剤形態、施用量などの違いによって異なり、一概に規定できないが、茎葉処理の場合、有効成分当たり普通 $0.1\sim10,000~ppm$ 、望ましくは、 $1\sim2,000~ppm$ である。土壌処理の場合には、普通 $10\sim100,000~g/ha$ 、望ましくは、 $200\sim20,000~g/ha$ である。

[0013]

本発明化合物は、その種々の製剤またはその希釈物の施用に関して、通常一般に行なわれている施用方法すなわち、散布(例えば散布、噴霧、ミスティング、アトマイジング、散粒、水面施用等)、土壌施用(混入、灌注等)、表面施用(塗布、粉衣、被覆等)等により行うことができる。また、いわゆる超高濃度少量散布法(ultra low volume)により施用することもできる。この方法においては、活性成分を100%含有することが可能である。

[0014]

本発明化合物は、必要に応じて他の農薬、例えば、殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、抗ウイルス剤、誘引剤、除草剤、植物成長調製剤などと、混用、併用することができ、この場合には一層優れた効果を示すこともある。

[0015]

上記他の農薬中の、殺菌剤の有効成分化合物(一般名;一部申請中を含む)としては、例えば、メパニピリム(Mepanipyrim)、ピリメサニル(P



yrimethanil)、シプロジニル (Cyprodinil) のようなピリミジナミン系化合物;フルアジナム (Fluazinam) のようなピリジナミン系化合物;

トリアジメホン(Triadimefon)、ビテルタノール(Bitert anol)、トリフルミゾール(Triflumizole)、エタコナゾール(Etaconazole)、プロピコナゾール(Propiconazole)、ペンコナゾール(Penconazole)、フルシラゾール(Flusilazole)、マイクロブタニル(Myclobutanil)、シプロコナゾール(Cyproconazole)、ターブコナゾール(Terbuconazole)、ヘキサコナゾール(Hexaconazole)、ファーコナゾールシス(Furconazoleーcis)、プロクロラズ(Prochloraz)、メトコナゾール(Metconazole)、エポキシコナゾール(Epoxiconazole)、テトラコナゾール(Tetraconazole)、オキスポコナゾール硫酸塩(Oxpoconazole fumarate)シプコナゾール(Sipconazole)、プロチオコナゾール(Prothioconazole)のようなアゾール系化合物;

キノメチオネート(Quinomethionate)のようなキノキサリン 系化合物;

マンネブ (Maneb)、ジネブ (Zineb)、マンゼブ (Mancozeb)、ポリカーバメート (Polycarbamate)、メチラム (Metiram)、プロピネブ (Propineb) のようなジチオカーバメート系化合物;

フサライド (Fthalide)、クロロタロニル (Chlorothalonil)、キントゼン (Quintozene) のような有機塩素系化合物; ベノミル (Benomyl)、チオファネートメチル (Thiophanate-Methyl)、カーベンダジム (Carbendazim)、シアゾファミド (Cyazofamid) のようなイミダゾール系化合物;

シモキサニル (Cymoxanil) のようなシアノアセトアミド系化合物; メタラキシル (Metalaxyl)、メタラキシルM (Metalaxyl



M)、オキサジキシル(Oxadixyl)、オフレース(Ofurace)、ベナラキシル(Benalaxyl)、フララキシル(Furalaxyl)、シプロフラム(Cyprofuram)のようなフェニルアミド系化合物;ジクロフルアニド(Dichlofluanid)のようなスルフェン酸系化合物;

水酸化第二銅 (Cuprichydroxide)、有機銅 (Oxine Copper)のような銅系化合物;

ヒメキサゾール(Hymexazol)のようなイソキサゾール系化合物;
ホセチルアルミニウム(Fosetyl-Al)、トルコホスメチル(Tol
cofos-Methyl)、S-ベンジル O, O-ジイソプロピルホスホロ
チオエート、O-エチル S, S-ジフェニルホスホロジチオエート、アルミニ
ウムエチルハイドロゲンホスホネートのような有機リン系化合物;

キャプタン (Captan)、キャプタホル (Captafol)、フォルペット (Folpet) のようなNーハロゲノチオアルキル系化合物;

プロシミドン (Procymidone)、イプロジオン (Iprodione)、ビンクロゾリン (Vinclozolin) のようなジカルボキシイミド系化合物;

フルトラニル (Flutolanil)、メプロニル (Mepronil)、 ゾキサミド (Zoxamid)、チアジニル (Tiadinil) のようなベン ズアニリド系化合物;

トリホリン (Triforine) のようなピペラジン系化合物;

ピリフェノックス (Pyrifenox) のようなピリジン系化合物;

フェナリモル (Fenarimol)、フルトリアフォル (Flutriaf ol) のようなカルビノール系化合物;

フェンプロピディン (Fenpropidine) のようなピペリジン系化合物;

フェンプロピモルフ (Fenpropimorph) のようなモルフォリン系 化合物;

フェンチンヒドロキシド (Fentin Hydroxide)、フェンチン



アセテート (Fentin Acetate) のような有機スズ系化合物;

ペンシキュロン (Pencycuron) のような尿素系化合物;

ジメトモルフ (Dimethomorph)、フルモルフ (Flumorph) のようなシンナミック酸系化合物;

ジエトフェンカルブ (Diethofencarb) のようなフェニルカーバメート系化合物;

フルジオキソニル (Fludioxonil)、フェンピクロニル (Fenpiclonil) のようなシアノピロール系化合物;

アゾキシストロビン(Azoxystrobin)、クレソキシムメチル(Kresoxim-Methyl)、メトミノフェン(Metominofen)、トリフロキシストロビン(Trifloxystrobin)、ピコキシストロビン(Picoxystrobin)、オリザストロビン(Oryzastrobin)、ジモキシストロビン(Dimoxystrobin)、フルオキサストロビン(Fluoxastrobin)のようなストロビルリン系化合物・ファモキサドン(Famoxadone)のようなオキサゾリジノン系化合物・

エタボキサム (Ethaboxam) のようなチアゾールカルボキサミド系化合物;

シルチオファム(Silthiopham)のようなシリルアミド系化合物; イプロバリカルブ(Iprovalicarb)、ベンチアバリカルブ(benthiavalicarb)のようなアミノアシッドアミドカーバメート系化 合物;

フェナミドン (Fenamidone) のようなイミダゾリジン系化合物; フェンヘキサミド (Fenhexamid) のようなハイドロキシアニリド系化合物;

フルスルファミド(Flusulfamid)のようなベンゼンスルホンアミド系化合物;シフルフェナミド(Cyflufenamid)のようなオキシムエーテル系化合物;

フェノキサニル (Fenoxanil) のようなフェノキシアミド系化合物;



シメコナゾール(Simeconazole)のようなトリアゾール系化合物

アトラキノン系化合物;クロトン酸系化合物;抗生物質またその他の化合物として、イソプロチオラン(Isoprothiolane)、トリシクラゾール(Tricyclazole)、ピロキロン(Pyroquilon)、ジクロメジン(Diclomezine)、プロベナゾール(Probenazole)、キノキシフェン(Quinoxyfen)、プロパモカルブ塩酸塩(Propamocarb Hydrochloride)、スピロキサミン(Spiroxamine)クロルピクリン(Chloropicrin)、ダゾメット(Dazomet)、カーバムナトリウム塩(Metam-sodium)、ニコピフェン(Nicobifen)、メトラフェノン(Metrafenone)、MTF-753、UBF-307、ジクロシメット(Diclocymet)、プロキンアジド(Proquinazid)などが挙げられる。

[0016]

上記他の農薬中の、殺虫剤、殺ダニ剤、或いは殺線虫剤、すなわち殺害虫剤の有効成分化合物(一般名;一部申請中を含む)としては、例えばプロフェノホス(Profenofos)、ジクロルボス(Dichlorvos)、フェナミホス(Fenamiphos)、フェニトロチオン(Fenitrothion)、EPN、ダイアジノン(Diazinon)、クロルピリホスメチル(Chlorpyrifos—methyl)、アセフェート(Acephate)、プロチオホス(Prothiofos)、ホスチアゼート(Fosthiazate)、ホスホカルブ(Phosphocarb)、カズサホス(Cadusafos)、ジスルホトン(Dislufoton)のような有機リン酸エステル系化合物;

カルバリル (Carbaryl)、プロポキスル (Propoxur)、アルジカルブ (Aldicarb)、カルボフラン (Carbofuran)、チオジカルブ (Thiodicarb)、メソミル (Methomyl)、オキサミル (Oxamyl)、エチオフェンカルブ (Ethiofencarb)、ピリミカルブ (Pirimicarb)、フェノブカルブ (Fenobucarb)



、カルボスルファン (Carbosulfan)、ベンフラカルブ (Benfuracarb) のようなカーバメート系化合物;

カルタップ (Cartap)、チオシクラム (Thiocyclam) のようなネライストキシン誘導体;

ジコホル (Dicofol)、テトラジホン (Tetradifon) のような有機塩素系化合物;

酸化フェンブタスズ (Fenbutatin Oxide) のような有機金属系化合物;

フェンバレレート (Fenvalerate)、ペルメトリン (Permet hrin)、シペルメトリン (Cypermethrin)、デルタメトリン (Deltamethrin)、シハロトリン (Cyhalothrin)、テフルトリン (Tefluthrin)、エトフェンプロックス (Ethofenprox)、フルフェンプロックス (Flufenprox)、イミデート (Imidate) のようなピレスロイド系化合物;

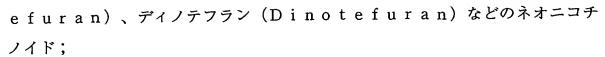
ジフルベンズロン (Diflubenzuron)、クロルフルアズロン (Chlorfluazuron)、テフルベンズロン (Teflubenzuron)、フルフェノクスロン (Flufenoxuron)、ビストリフルロン (Bistrifluron)、ノビフルムロン (Noviflumuron)のようなベンゾイルウレア系化合物;

メトプレン(Methoprene)のような幼若ホルモン様化合物;

ピリダベン (Pyridaben) のようなピリダジノン系化合物;

フェンピロキシメート (Fenpyroximate)、フィプロニル (Fipronil)、テブフェンピラド (Tebufenpyrad)、エチピロール (Ethiprole)、トルフェンピラド (Tolfenpyrad)、アセトプロール (Acetoprole) のようなピラゾール系化合物;

イミダクロプリド (Imidacloprid)、ニテンピラム (Nitenpyram)、アセタミプリド (Acetamiprid)、チアクロプリド (Thiacloprid)、チアメトキサム (Thiamethoxam)、クロチアニジン (Clothianidin)、ニジノテフラン (Nidinot



テブフェノジド (Tebufenozide)、メトキシフェノジド (Methoxyfenozide)、クロマフェノジド (Chromafenozide) などのヒドラジン系化合物;

ピリダリル (Pyridaryl)、フロニカミド (Flonicamid)などのようなピリジン系化合物;

スピロディクロフェン (Spirodiclofen) などのようなテトロニック酸系化合物;

フルアクリピリム (Fluacrypyrin) などのようなストロビルリン 系化合物;

フルフェネリム (Flufenerim) などのようなピリジナミン系化合物・

ジニトロ系化合物、有機硫黄化合物、尿素系化合物、トリアジン系化合物、ヒ ドラゾン系化合物、また、その他の化合物として、ブプロフェジン(Bupro fezin)、ヘキシチアゾクス (Hexythiazox)、アミトラズ (A mitraz)、クロルジメホルム (Chlordimeform)、シラフル オフェン (Silafluofen)、トリアザメイト (Triazamate)、ピメトロジン (Pymetrozine)、ピリミジフェン (Pyrimi difen)、クロルフェナピル (Chlorfenapyr)、インドキサカ ルブ (Indoxacarb)、アセキノシル (Acequinocyl)、エ トキサゾール (Etoxazole)、シロマジン (Cyromazine)、 1, 3-ジクロロプロペン(1, 3-dichloropropene)、ベルブチン (Verbutin)、スピロメシフェン (Spiromesifen) 、チアゾリルシナノニトリル(Thiazolylcinnanonitril e)、アミドフルメット (Amidoflumet) のような化合物; AKD-1022、IKA-2000などが挙げられる。更に、BT剤、昆虫病原ウイル ス剤などのような微生物農薬、アベルメクチン(Avermectin)、ミル ベマイシン (Milbemycin)、スピノサッド (Spinosad)、エ



マメクチンベンゾエート (Emamectin Benzoate) のような抗 生物質などと、混用、併用することもできる。

[0017]

【実施例】

次に本発明のベンゾイルピリジン誘導体およびその製造用中間体の具体的合成例を記載する。

[0018]

合成例1)

3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4,5-ジクロロ-2-メトキシピリジン (化合物No.1-15) の合成

(a) ジイソプロピルアミン34.2 g(340 mmol)をテトラヒドロフラン400 mLに溶解した溶液中に、-20 ℃でn-ブチルリチウム(1.57 mol/Lへキサン溶液)222 mLを滴下し、1時間攪拌した。溶液を-78 ℃に冷却し、2-フルオロピリジン32.0g(330 mmol)をテトラヒドロフラン50 mLに溶解した溶液を添加し、4時間攪拌した後に、ヨウ素87.1 g(341 mmol)をテトラヒドロフラン150 mLに溶解した溶液を添加し1時間攪拌した。混合物に水200 mLを加えて反応を停止し、減圧下、テトラヒドロフランを留去した。エーテルで抽出後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、2-フルオロ-3-ヨードピリジンの粗生成物67.4 g(粗収率92 %)を得た。

 $1_{H-NMR}(CDC1_3, 400 \text{ MHz}) : \delta (ppm) = 6.91-6.88(m, 1H), 8.08-8.12(m, 2H)$

(b) ジイソプロピルアミン30.2 g(302 mmol)をテトラヒドロフラン380 mlに溶解した溶液中に、-20 ℃でn-ブチルリチウム(1.57 mol/Lへキサン溶液)189 mLを滴下し、1時間攪拌した。溶液を-78 ℃に冷却し、工程(a)で得られた2-フルオロ-3-ヨードピリジンの粗生成物67.4 g(302 mmol)をテトラヒドロフラン100 mlに溶解した溶液を添加し、1時間攪拌した後に、混合物に水300 mlを加えて反応を停止し、減圧下、テトラヒドロフランを留去した。エーテルで抽出後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、2-フルオロ-4-ヨードピリジンの粗生成物59.3 g(粗収率89 %)を得た。



 $1_{H-NMR}(CDC1_3, 400 \text{ MHz})$: $\delta (ppm) = 7.33(d, 1H, J = 2.8 \text{ Hz}), 7.51(d, 1H, J = 5.2 \text{ Hz}), 7.88(dd, 1H, J=5.2 \text{ Hz})$

(c) 工程 b で得られた2-フルオロ-4-ヨードピリジンの粗生成物59.4 g (253 m mol)にメタノール500 mLを加え溶解させ、ナトリウムメトキシド21.5 g (398 mmo l) を加えて3時間加熱還流した。水300 mLを加えて反応を停止し、減圧下、メタノールを留去した。エーテルで抽出後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、4-ヨード-2-メトキシピリジンの粗生成物56.7 g (粗収率91%)を得た。

 $1_{\text{H-NMR}}(\text{CDC1}_3, 400 \text{ MHz})$: $\delta (\text{ppm}) = 3.86(\text{s}, 3\text{H}), 7.12-7.16(\text{m}, 2\text{H}), 7.79(\text{d}, 1)$ H. I = 5.6 Hz

(d) イソプロピルマグネシウムクロライド50.6 mL(2 mol/Lテトラヒドロフラン溶液)を氷冷し、工程(c)で得られた4-ヨード-2-メトキシピリジンの粗生成物19.8 g(84.3 mmol)をテトラヒドロフラン80 mLに溶解した溶液を添加し0℃で1時間、室温で1時間攪拌した。その後、N-クロロ琥珀酸イミド16.9 g(127 mmol)を徐々に加え、室温で1時間攪拌した。水100 mLを加え、反応を停止し、減圧下、テトラヒドロフランを留去した。エーテルで抽出後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、4-クロロ-2-メトキシピリジンの粗生成物11.0 g(粗収率91%)を得た。

 $1_{H-NMR}(CDC1_3, 400 \text{ MHz})$: $\delta (ppm) = 3.91(s, 3H), 6.70(d, 1H, J = 2.0 \text{ Hz}), 6.81(dd, 1H, J = 6.0 \text{ Hz}, 2.0 \text{ Hz}), 7.99(d, 1H, J = 6.0 \text{ Hz})$

(e) 工程(d) で得られた4-クロロ-2-メトキシピリジンの粗生成物10.0 g(69 .9 mmol)をジメチルホルムアミド100 配に溶解させ、N-クロロ琥珀酸イミド37.2 g(279 mmol)を加え室温で12時間攪拌した。水400 配を加え、反応を停止し、エーテルで抽出後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、4,5-ジクロロ-2-メトキシピリジンの粗生成物9.10 g(粗収率73 %)を得た。



 1 H-NMR(CDC1₃, 400 MHz) : δ (ppm) = 3.90(s, 3H), 6.85(s, 1H), 8.14(s, 1H)

(f) ジイソプロピルアミン2.40 g(23.7 mmol)をテトラヒドロフラン30 mLに溶解した溶液中に、-20 ℃でn-ブチルリチウム(1.57 mol/Lへキサン溶液)15.1 mLを滴下し、1時間攪拌した。溶液を-78 ℃に冷却し、工程(e)で得られた4,5-ジクロロ-2-メトキシピリジン4.22 g(23.6 mmol)をテトラヒドロフラン20 mLに溶解した溶液を添加し、2時間攪拌した後に、2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンズアルデヒド5.00 g(23.8 mmol)をテトラヒドロフラン20 mLに溶解した溶液を添加し30分攪拌した。混合物に水50 mlを加えて反応を停止し、減圧下、テトラヒドロフランを留去した。エーテルで抽出後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(4,5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール4.66 g(収率51 %)を得た。

¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) : δ (ppm) = 2.32(s, 3H), 3.52(s, 3H), 3.77(s, 3H), 3.82(s, 3H), 4.11(s, 3H), 5.32(d, 1H, J=10.0 Hz), 6.21(d, 1H, J=10.0 Hz), 6,55(s, 1H), 8.07(s, 1H)

(g)工程(f)で得られた(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(4,5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール4.66 g(12.0 mmol)をトルエン30 mLに溶解させた溶液に、二酸化マンガン13.8 g(159 mmol)を加え、2時間加熱還流を行った。室温に冷却後、セライトを用いて二酸化マンガンを除去した後、減圧下、トルエンを留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4,5-ジクロロ-2-メトキシピリジン2.9 8 g(収率65 %)を得た。

 1 H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) : δ (ppm) = 2.46(s,3H), 3.45(s,3H), 3.74(s,3H), 3.90(s,3H), 4.00(s,3H), 6.55(s,1H), 8.13(s,1H)

[0019]

合成例 2)

<u>3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-メトキシ-4,5-ジメチルピリジ</u>



ン (化合物 N o . 1 - 2 0) の合成

(a) ジイソプロピルアミン4.02 g(39.8 mmol)をテトラヒドロフラン70 mLに溶解した溶液中に-78 ℃でn-ブチルリチウム(1.57 mol/L ヘキサン溶液)26.5 mLを滴下し、30分攪拌した。この溶液に、2-フルオロ-5-メチルピリジン4.42 g(39.8 mmol)をテトラヒドロフラン18 mLに溶解した溶液を添加し、4 時間攪拌した後、ヨウ素10.1 g(39.8 mmol)をテトラヒドロフラン27 mLに溶解した溶液を添加し、2時間攪拌した。水16 mL、チオ硫酸ナトリウム水溶液120 mLを投入し、エーテルにて抽出後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、2-フルオロ-3-ヨード-5-メチルピリジン3.15 g(収率33 %)を得た。

 $1_{H-NMR}(CDC1_3, 400 \text{ MHz}) : \delta (ppm) = 2.27(s, 3H), 7.95(m, 2H)$

(b) ジイソプロピルアミン1.34 g(13.3 mmol)をテトラヒドロフラン27 配に溶解した溶液中に−78 ℃でn-ブチルリチウム8.90 mL(1.57 mol/Lへキサン溶液)を滴下し、30分攪拌した。この溶液に、工程(a) で得られた2-フルオロ-3-ヨード-5-メチルピリジン3.15 g(13.3 mmol)をテトラヒドロフラン5 mLに溶解した溶液を添加し、1時間攪拌した後に、2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンズアルデヒド2.79 g(13.3 mmol)をテトラヒドロフラン5 mLに溶解した溶液を添加し、2時間攪拌した。室温に昇温後、水50 mLを加え、エーテルにて抽出後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(2-フルオロ-4-ヨード-5-メチル-3-ピリジル)メタノール4.45 g(収率75 %)を得た。

 $1_{H-NMR}(CDC1_3, 400 \text{ MHz})$: $\delta (ppm) = 2.21(s, 3H), 2.42(s, 3H), 3.72(s, 3H)$, 3.79(s, 3H), 3.81(s, 3H), 4.97(d, 1H, J = 10.0 Hz), 6.08(d, 1H, J = 10.0 Hz), 6.46(s, 1H), 7.86(s, 1H)

(c) 工程(b) で得られた(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(2-フルオロ-4-ヨード-5-メチル-3-ピリジル)メタノール4.35 g(9.70 mmol)をトルエン130



皿に溶解させた溶液に、二酸化マンガン17.3 g(0.18 mol)を加え、2時間還流加熱を行った。室温に冷却後、セライトを用いて二酸化マンガンを除去した後、減圧下トルエンを留去し、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4-ヨード-5-メチルピリジン(融点140-141 \mathbb{C})2.80 g(収率65 %)を得た。

 1 H-NMR(CDC1₃, 400 MHz) : δ (ppm) = 2.41(s, 3H), 2.50(s, 3H), 3.42(s, 3H), 3.90(s, 3H), 3.74(s, 3H), 6.57(s, 1H), 7.94(s, 1H)

- (d) 工程(c) で得られた3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4-ヨード-5-メチルピリジン1.50 g(3.37 mmol)、炭酸カリウム1.40 g(10.1 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.39 g(0.34 mmol)、ジオキサン15 mL、50 %トリメチルボロキシン0.42 g(1.67 mmol)を混合し、6時間還流加熱を行った。室温に冷却後、セライトろ過し、酢酸エチル及びテトラヒドロフランにて洗浄後、減圧下で溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4,5-ジメチルピリジン0.79 g(収率70 %)を得た。

 1H-NMR(CDC13, 400 MHz): δ(ppm) = 2.28(s, 3H), 2.32(s, 3H), 2.42(s, 3H), 3.35(s, 3H), 3.74(s, 3H), 3.90(s, 3H), 6.57(s, 1H), 7.94(s, 1H)
- (e) 工程(d) で得られた3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-フルオロ-4,5-ジメチルピリジン0.20 g(0.60 mmol)をメタノール2.5 mLに溶解させた溶液に、60 %水素化ナトリウム0.06 g(1.5 mmol) をメタノール1 mLに溶解させた溶液を滴下し、16時間還流加熱した。室温に冷却後、水5 mLを加え希塩酸で弱酸性化し、エーテルにて抽出後、食塩水で洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製し、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-2-メトキシ-4,5-ジメチルピリジン89.0 mg(収率43 %) を得た。

¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) : δ (ppm) = 2.19(s, 3H), 2.21(s, 3H), 2.39(s, 3H), 3.24(s, 3H), 3.70(s, 3H), 3.74(s, 3H), 3.87(s, 3H), 6.53(s, 1H), 7.87(



s, 1H)

[0020]

合成例3)

3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4 -メチルピリジン(化合物No.1-35)の合成

3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-4,5-ジクロロ-2-メトキシピリジン(化合物 No. 15)2.10 g(5.44 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.64 g(0.55 mmol)を1,4-ジオキサン30 mLに溶解した溶液中に、炭酸カリウム2.29 g(16.6 mmol)、トリメチルボロキシン(50 wt%テトラヒドロフラン溶液)1.38 g(5.49 mmol)を添加し、加熱還流下10時間撹拌した。水を加えて反応を停止し、水層を酢酸エチルで抽出した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルピリジン1.49 g(収率75-%)を得た。

 $1_{H-NMR}(CDC1_3, 400 \text{ MHz})$: $\delta \text{ (ppm)} = 2.31(\text{s}, 3H), 2.40(\text{s}, 3H), 3.30(\text{s}, 3H)$, 3.73(s, 3H), 3.74(s, 3H), 3.88(s, 3H), 6.54(s, 1H), 8.06(s, 1H)

[0021]

合成例4)

3 - (2,3,4 - トリメトキシ - 6 - メチルベンゾイル) - 4 - トリフルオロメチル - 2 - メトキシ - 5 - メチルピリジン(化合物No.1-37)の合成

(a) 2-クロロ-4-トリフルオロメチルピリジン5.05 g(27.8 mmol)、ナトリウムメトキシド3.59 g(66.5 mmol)をメタノール40 mLに溶解した溶液を加熱還流下4時間撹拌した。水を加えて反応を停止し、ジエチルエーテルで抽出した後に有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥、シリカゲルケーキにてろ過した。減圧下で溶媒を留去し、4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン4.19 g(収率85 %)を得た。

 1 H-NMR(CDC1₃, 400 MHz) : δ (ppm) = 3.96(s, 3H), 6.95(s, 1H), 7.05(d, 1H, J = 5.2 Hz), 8.29(d, 1H, J = 5.2 Hz)

- (b) 工程 (a) で得られた4 トリフルオロメチル 2 メトキシピリジン8.21 g(46.4 mmol)、酢酸ナトリウム7.98 g(97.3 mmol)を酢酸15 mLに溶解した溶液に、臭素4.00 mL(78.1 mmol)を滴下し4日間撹拌した。水酸化カリウム水溶液を加えて反応を停止し、ジエチルエーテルで抽出した後に有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥、シリカゲルケーキにてろ過した。減圧下で溶媒を留去し、5 ブロモ-4-トリフルオロメチル 2 メトキシピリジンと原料の4 トリフルオロメチル 2 メトキシピリジンとの混合物5.81 g(モル比55:45)を得た。 1 H-NMR(CDC13, 400 MHz): δ (ppm) = 3.94(s, 3H), 7.03(s, 1H), 8.37(s, 1H)
- (c) ジイソプロピルアミン3.80 mL(27.1 mmol)をテトラヒドロフラン50 mLに溶解した溶液中に、0 ℃でn-ブチルリチウム(1.57 mol/Lへキサン溶液)17.1 mLを滴下し、30分撹拌した。溶液を 78 ℃に冷却し、工程(c) で得られた5 ブロモ 4 トリフルオロメチル 2 メトキシピリジンと4 トリフルオロメチル 2 メトキシピリジンとの混合物5.81 g(モル比55:45)をテトラヒドロフラン10 mLに溶解した溶液を添加し、45分撹拌した。2,3,4 トリメトキシ 6 メチルベンズアルデヒド5.51 g(26.2 mmol)をテトラヒドロフラン15 mLに溶解した溶液を添加し、1時間撹拌した。混合物に水を加えて反応を停止し、減圧下テトラヒドロフランを留去した。酢酸エチルで抽出後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下で溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、(2,3,4 トリメトキシ 6 メチルフェニル)(5 ブロモ 4 トリフルオロメチル 2 メトキシ 3 ピリジル)メタノール5.02 gを得た。1H-NMR(CDC13, 400 MHz): δ (ppm) = 2.35(s, 3H), 3.29(s, 3H), 3.74(s, 3H), 3.82(s, 3H), 3.92(s, 3H), 4.87(d, 1H, J = 10.8 Hz), 6.21(d, 1H, J = 10.8 Hz), 6.51(s, 1H), 8.31(s, 1H)
- (d) 工程(c) で得られた(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)(5-ブロモ-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール4.80 g(10.3 mmol)をトルエン110 mLに溶解した溶液中に、二酸化マンガン20.0 g(230 mm



ol)を加え加熱還流下1時間撹拌した。室温まで冷却後、混合物をセライトろ過し、減圧下溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)-5-ブロモ-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン3.93 g(収率82 %)を得た。

¹H-NMR(CDC13, 400 MHz): δ(ppm) = 2.57(s, 3H), 3.36(s, 3H), 3.75(s, 3H), 3.86(s, 3H), 3.93(s, 3H), 6.59(s, 1H), 8.38(s, 1H)

(e) 工程(d) で得られた3 - (2,3,4-h) メトキシ - 6- メチルベンゾイル) - 5- ブロモ - 4- トリフルオロメチル - 2- メトキシピリジン0.60 g(1.29 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン) パラジウム0.10 g(0.09 mmol) をテトラヒドロフラン10 配に溶解した溶液中に、0 $\mathbb C$ でジメチル亜鉛 $(1.0 \text{ mol}/\mathbb L$ へキサン溶液)3.80 mL(3.80 mmol) を滴下し、自然昇温させた後、室温で8日間撹拌した。水を加えて反応を停止し、減圧下テトラヒドロフランを留去した。酢酸エチルで抽出後、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過し、減圧下溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、3-(2,3,4-h) リメトキシ - 6- メチルベンゾイル)-4- トリフルオロメチル - 2- メトキシ - 5- メチルピリジン0.50 g(収率96 %) を得た。

 $1_{\text{H-NMR}(\text{CDC1}_3, 400 \text{ MHz})}$: δ (ppm) = 2.41(s, 3H), 2.56(s, 3H), 3.29(s, 3H), 3.74(s, 3H), 3.83(s, 3H), 3.91(s, 3H), 6.58(s, 1H), 8.05(s, 1H)

[0022]

上記合成例1から4及びWO02/2527の合成例1~16に準じた方法で 製造される本発明化合物を以下の第1表に示す。

[0023]



【表1】

第1表	•	
No.	化合物名	物性
1-1	3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベンプイル)	融点 92-94 ℃
 	-4-ブロモ-5-クロロ-2-メトキシピリジン	
1-2	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	黄色油状物
	-5-クロロ-4-エチル-2-メトキシピリジン	
1-3	3-(4,5-ジメトキシ-2-メチルベンゾイル)	融点 139-141 ℃
	-4,5-ジクロロ-2-メトキシピリジン	
1-4	3-(5-エトキシ-4-メトキシ-2-メチルベンゾイル)	融点 110-112 ℃
	-4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン	
1-5	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	黄色油状物
	-4-プロモ-5-クロロ-2-エトキシピリジン	
1-6	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベングイル)	黄色油状物
	-5-クロロ-2-エトキシ-4-メチルピリジン	
1-7	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	淡黄色油状物
	-5-ブロモ-4-クロロ-2-エトキシピリジン	
1-8	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	無色油状物
	-4-クロロ-5-ヨード-2-メトキシピリジン	
1-9	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベングイル)	無色油状物
	-5-ヨード-2, 4-ジメトキシピリジン	
1-10	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	融点 98-104 ℃
	-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルチオピリジン	
1-11	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	融点 93-94 ℃
	-5-クロロ-2, 4-ジメトキシピリジン	
1-12	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベングイル)	融点 149-150 ℃
	-4, 5-ジプロモ-2-メトキシピリジン	

[0024]



【表2】

第1表つづき

No.	化合物名	物性
1-13	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	融点
	-4-プロモ-2-メトキシ-5-メチルピリジン	140-142 ℃
1-14	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	融点
	-5-プロモ-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン	128-129 ℃
1-15	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	融点
	-4, 5-ジクロロ-2-メトキシピリジン	84-86 ℃
1-16	. 3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	融点
	-2, 4-ジクロロ-5-メチルピリジン	78-80 ℃
1-17	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンブイル)	油状物
	-2, 4-ジクロロ-5-ヨードピリジン	
1-18	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	融点
	-2-フルオロ-4-ヨード-5-メチルピリジン	140-141 ℃
1-19	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベングイル)	融点
	-2-フルオロ-4, 5-ジメチルピリジン	91-92 ℃
1-20	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	融点
	-2-メトキシ-4,5-ジメチルピリジン	84-86 ℃
1-21	3-(2-エトキシ-3, 4-ジメトキシ-6-メチルベンゾイル)	融点
	-2-エトキシ-4, 5-ジメチルビリジン	74-75 ℃
1-22	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	油状物
	-4, 5-ジメチル-2-メチルチオピリジン	
1-23	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベングイル)	融点
	-5-ブロモ-4-クロロ-2-メトキシピリジン	84-87 ℃
1-24	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベングイル)	融点
	-4-クロロ-2-メトキシ-5-メチルピリジン	88-90 ℃

[0025]



【表3】

第1表つづき

No.	化合物名	物性
1-25	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンブイル)	
	-2-クロロ-5-トリフルオロメチル-4-メチルピリジン	
1-26	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	
	-5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-4-メチルピリジン	
1-27	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	
	-2, 4-ジクロロ-5-トリフルオロメチルピリジン	
1-28	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	
	-4-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン	
1-29	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	融点
	-5-クロロ-4-エチニル-2-メトキシピリジン	113-115 ℃
1-30	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	融点
	-5-クロロ-4-フルオロメチル-2-メトキシピリジン	82-84 °C
1-31	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベングイル)	
	-5-ブロモ-4-フルオロメチル-2-メトキシピリジン	
1-32	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンブイル)	
	-4-フルオロメチル-2-メトキシ-5-メチルピリジン	
1-33	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	
	-5-クロロ-4-ジフルオロメチル-2-メトキシピリジン	
1-34	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	
	-5-エチル-4-トリフルオロメチル-2-メトキシピリジン	



【表4】

第1表つづき

77 1 1		
No.	化合物名	物性
1-35	3-(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルベングイル)	融点
	-5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルピリジン	84-88 ℃
1-36	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	融点
	-5-ブロモ-2-メトキシ-4-メチルピリジン	111-114 ℃
1-37	3-(2, 3, 4-トリメトキシー6-メチルベンゾイル)	融点
	-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-5-メチルピリジン	103-105 ℃

[0026]

第1表中、Nos.1-1~1-34の化合物は、WO02/2527に具体的な記載がない化合物である。上記以外の化合物で後述の試験例に使用する化合物を第2表に示す。



【表5】

第2表

No.	化合物名	物性
2-1	4-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンゾイル)	融点
	-2-クロロ-5-メトキシ-3-メチルピリジン	67-72 ℃
2-2	4-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベングイル)	融点
	-3-トリフルオロメチル-5-メトキシ-2-メチルピリジン	137-138 ℃
2-3	4-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベングイル)	淡黄色
	-2-ブロモ-5-メトキシ-3-メチルピリジン	油状物
2-4	4-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベングイル)	融点
	-3-クロロ-5-メトキシ-2-メチルピリジン	102-103 ℃
2-5	3-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベングイル)	融点
	-2,4-ジメトキシピリジン	74-75 ℃
2-6	4-(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルベンブイル)	融点
	-2、3-ジクロロ-5-メトキシピリジン	98-99 ℃

[0027]

上記合成例 1 から 4 及びWO 0 2 2 5 2 7 の合成例 1 \sim 1 6 に準じた方法で製造される本発明のフェニルピリジルメタノール誘導体を以下の第 3 表に示し、それらのNMRスペクトルデータを第 4 表に示す。



【表6】

第3表

弗3汞	
No.	化合物名
3-1	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(4-プロモ-5-クロロ-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール
3-2	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(5-クロロ-4-エチル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール
3 - 3	(4, 5-ジメトキシ-2-メチルフェニル)
	(4,5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール
3-4	(5-エトキシ-4-メトキシ-2-メチルフェニル)
	(4,5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール
3-5	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(4-ブロモ-5-クロロ-2-エトキシ-3-ピリジル)メタノール
3-6	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(5-クロロ-2-エトキシ-4-メチル-3-ピリジル)メタノール
3-7	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(5-ブロモ-4-クロロ-2-エトキシ-3-ピリジル)メタノール
3-8	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(4-クロロ-5-ヨード-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール
3-9	(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(5-ヨード-2, 4-ジメトキシ-3-ピリジル)メタノール
3-10	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(5-クロロ-2-メトキシ-4-メチルチオ-3-ピリジル)メタノール

[0028]



【表7】

第3表つづき

第33	
No.	化合物名
3-11	(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(5-クロロ-2, 4-ジメトキシ-3-ピリジル)メタノール
3-12	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(4, 5-ジブロモ-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール
3-13	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-ブロモ
	-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル)メタノール
3-14	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-ブロモ
	-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール
3-15	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(4,5-ジクロロ-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール
3-16	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(2, 4-ジクロロ-5-メチル-3-ピリジル) メタノール
3-17	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(2, 4-ジクロロ-5-ヨード-3-ピリジル) メタノール
3-18	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-フルオロ
	-4-ヨード-5-メチル-3-ピリジル)メタノール
3-19	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2-フルオロ
	-4, 5-ジメチル-3-ピリジル) メタノール
3-20	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(2-メトキシ-4, 5-ジメチル-3-ピリジル) メタノール

[0029]



【表8】

第3表つづき

No.	化合物名			
3-21	(2-エトキシ-3, 4-ジメトキシ-6-メチルフェニル)			
	(2-エトキシ-4, 5-ジメチル-3-ピリジル)メタノール			
3-22	(2, 3, 4-トリメトキシー6-メチルフェニル)			
	(4,5-ジメチル-2-メチルチオ-3-ピリジル)メタノール			
3-23	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)			
	(5-プロモ-4-クロロ-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール			
3-24	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)			
	(4-クロロ-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル)メタノール			
3-25	(2, 3, 4-トリメトキシー6-メチルフェニル)			
	(2-クロロ-5-トリフルオロメチル-4-メチル-3-ピリジル)メタノール			
3-26	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-トリフルオロメチル			
	-2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル)メタノール			
3-27	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (2, 4-ジクロロ			
	-5-トリフルオロメチル-3-ピリジル)メタノール			
3-28	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-クロロ			
	-5-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール			
3-29	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4-			
	エチニル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール			
3-30	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4-			
	フルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール			

[0030]



【表9】

第3表つづき

No.	化合物名
3-31	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-ブロモ-4-
	フルオロメチルー2-メトキシー3-ピリジル)メタノール
3-32	(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-フルオロ
	メチル-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル)メタノール
3-33	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-クロロ-4-
	ジフルオロメチル-2-メトキシ-3-ピリジル)メタノール
3-34	(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (5-エチル
	-4-トリフルオロメチル-2-メトキシ-3-ビリジル)メタノール
3-35	(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(5-クロロ-2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル)メタノール
3-36	(2, 3, 4-トリメトキシ-6-メチルフェニル)
	(5-ブロモ-2-メトキシ-4-メチル-3-ピリジル)メタノール
3-37	(2,3,4-トリメトキシ-6-メチルフェニル) (4-トリフルオロメチル
	-2-メトキシ-5-メチル-3-ピリジル)メタノール

[0031]



【表10】

第4表

男4衣				
化合物	$^{1} ext{H-NMR(CDCl}_{3},400 ext{MHz}):\delta ext{(ppm)}$			
No.				
3-1	2.33(s, 3H), 3.46(s, 3H), 3.77(s, 3H), 3.82(s, 3H), 3.94(s,			
	3H), $5.33(d, 1H, J = 10.4 Hz)$, $6.17(d, 1H, J = 10.4 Hz)$,			
	6.48(s, 1H), 8.06(s, 1H)			
3-3	2. $42(s, 3H)$, $3.70(s, 3H)$, $3.77(d, 1H, J = 11.6 Hz)$, $3.86(s, 3H)$			
	3H), 4.00(s, 3H), 6.32(d, 1H, J = 11.6 Hz), 6.58(s, 1H),			
	6.72(s, 1H), 8.18(s, 1H)			
3-4	1.30(t, 3H, J = 6.8 Hz), 2.35(s, 3H), 3.74(d, 1H, J = 11.2			
	Hz), $3.78(s, 3H)$, $3.86(q, 2H, J = 6.8 Hz)$, $3.93(s, 3H)$, 6.24			
	(d, 1H, J = 11.2 Hz), 6.50(s, 1H), 6.65(s, 1H), 8.11(s, 1H)			
3-5	1.41(t. 3H, J = 4.4 Hz), 2.24(s, 3H), 3.77(s, 3H), 3.82(s,			
	3H), 4.09(s, 3H), 4.44(q, 2H, J = 4.4 Hz), 5.36(d, 1H, J=			
	9.6Hz), 6.34(d, 1H, J = 9.6 Hz), 6.48(s, 1H), 7.98(s, 1H)			
3-7	1.35(t, 3H, J = 4.4 Hz), 2.33(s, 3H), 3.49(s, 3H), 3.77(s,			
	3H), $3.83(s, 3H)$, $4.44(q, 2H, J = 4.4 Hz)$, $5.38(d, 1H, J =$			
	10.0 Hz), 6.23(d, 1H, J = 10.0 Hz), 6.48(s, 1H), 8.17(s, 1H)			
3-8	2.34(s, 3H), 3.51(s, 3H), 3.77(s, 3H), 3.82(s, 3H), 3.95(s,			
	3H), 5.31(d, 1H, $J = 10.4 \text{ Hz}$), 6.23(d, 1H, $J = 10.4 \text{ Hz}$),			
	6.47(s, 1H), 8.36(s, 1H)			
3-12	2.24(s, 3H), 3.53(s, 3H), 3.77(s, 3H), 3.83(s, 3H), 3.97(s,			
	3H), 4.50-4.65(br, 1H), 6.28-6.34(br, 1H), 6.48(s, 1H),			
	8.16(s, 1H)			

[0032]



【表11】

第4表つづき

弟4表つつさ	,	
化合物	¹ H-NMR(CDCl ₃ , 400 MHz) : δ (ppm)	
No.		
3-14	2. 35(s, 3H), 3. 29(s, 3H), 3. 74(s, 3H), 3. 82(s, 3H), 3. 90(s, 3H),	
	4.86-4.88 (br, 1H), 6.19-6.22 (br, 1H), 6.51 (s, 1H), 8.31 (s, 1H)	
3-15	2. 32(s, 3H), 3. 52(s, 3H), 3. 77(s, 3H), 3. 82(s, 3H), 4. 11(s, 3H)	
	5. 32(d, 1H, $J = 10.0 \text{ Hz}$), 6. 21(d, 1H, $J = 10.0 \text{ Hz}$), 6. 55(s, 1H),	
	8. 07(s, 1H)	
3-16	2. 10(s, 3H), 2. 26(s, 3H), 3. 59(s, 3H), 3. 73(s, 3H), 3. 77(s, 3H),	
	5. 15(d, 1H, $J = 9.2$ Hz), 6. 41(d, 1H, $J = 9.2$ Hz), 6. 42(s, 1H),	
	8. 08(s, 1H)	
3-17	2. 18(s, 3H), 3. 62(s, 3H), 3. 76(s, 3H), 3. 81(s, 3H), 5. 02(brs, 1H),	
	6. 41 (brs, 1H), 6. 46 (s, 1H), 8. 57 (s, 1H)	
3-18	2. 21(s, 3H), 2. 42(s, 3H), 3. 72(s, 3H), 3. 79(s, 3H), 3. 81(s, 3H),	
	4. 97(d, 1H, $J = 10.0 \text{ Hz}$), 6. 07(d, 1H, $J = 10.0 \text{ Hz}$), 6. 46(s, 1H),	
	7.86(s, 1H)	
3-23	2. 17(s, 3H), 2. 33(s, 3H), 3. 54(s, 3H), 3. 79(s, 3H), 3. 84(s, 3H),	
	3. 97(s, 3H), 5. 32(d, 1H, $J = 10.0 \text{ Hz}$), 6. 23(d, 1H, $J = 10.0 \text{ Hz}$),	
	6. 49(s, 1H), 8. 21(s, 1H)	
3-30	2. 32(s, 3H), 3. 37(s, 3H), 3. 75(s, 3H), 3. 79(s, 3H), 3. 81(s, 3H)	
	4. 28(d, 1H, $J = 6.0 \text{ Hz}$), 5. 59(dd, 1H, $J = 10.4 \text{ Hz}$, 46. 8 Hz), 5. 97(dd,	
	1H, $J = 10.4$ Hz, 46.8 Hz), 6.27 (d, 1H, $J = 6.0$ Hz), 6.47 (s, 1H),	
	8. 08(s, 1H)	

[0033]

次に本発明に係わる製剤例を記載するが、本発明における成分量、剤型等は記載例のみに限定されるものではない。



[0034]

製剤例1

20重量部 (1) 本発明化合物

72重量部 (2) クレー 8重量部

以上のものを均一に混合して水和剤とする。

(3) リグニンスルホン酸ソーダ

[0035]

製剤例2

5 重量部 (1) 本発明化合物

9 5 重量部 (2) タルク

以上のものを均一に混合して粉剤とする。

[0036]

製剤例3

20重量部 (1) 本発明化合物

20 重量部 (2) N, N' ージメチルアセトアミド

10重量部 (3) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル

50重量部 (4) キシレン

以上のものを均一に混合、溶解して乳剤とする。

[0037]

製剤例4

6 8 重量部 (1) クレー

2 重量部 (2) リグニンスルホン酸ソーダ

(3) ポリオキシエチレンアルキルアリールサルフェート 5重量部

2 5 重量部 (4) 微粉シリカ

以上の各成分の混合物と、本発明化合物とを4:1の重量割合で混合し、水和剤 とする。

[0038]

製剤例 5

(1) 本発明化合物

50重量部



(2) オキシレーテット、ホ。リアルキルフェニルフォスフェートートリエタノールアミン

2重量部

(3) シリコーン

0.2重量部

(4)水

47.8重量部

以上のものを均一に混合、粉砕した原液に更に

(5) ポリカルボン酸ナトリウム

5重量部

(6)無水硫酸ナトリウム

42.8重量部

を加え均一に混合、造粒、乾燥して顆粒水和剤とする。

[0039]

製剤例6

(1) 本発明化合物

5重量部

(2) ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル

1 重量部

(3) ポリオキシエチレンの燐酸エステル

0.1重量部

(4) 粒状炭酸カルシウム

93.9重量部

(1)~(3)を予め均一に混合し、適量のアセトンで希釈した後、(4)に吹付け、アセトンを除去して粒剤とする。

[0040]

製剤例7

(1) 本発明化合物

2. 5重量部

(2) N-メチル-2-ピロリドン

2.5重量部

(3)大豆油

95.0重量部

以上のものを均一に混合、溶解して微量散布剤(ultra low volume formulation) とする。

[0041]

製剤例8

(1) 本発明化合物

20重量部

(2) オキシレーテッドポリアルキルフェノール

フォスフェートトリエタノールアミン

2 重量部

(3) シリコーン

0.2重量部

(4) ザンサンガム

0.1重量部



(5) エチレングリコール

5重量部

(6) 水

72.7重量部

以上のものを均一に混合、粉砕して水性懸濁剤とする。

[0042]

以下に、農園芸用殺菌剤の試験例を記載する。

[0043]

試験例1 コムギうどんこ病予防効果試験

直径7.5 cmのポリ鉢でコムギ(品種:農林61号)を栽培し、1.5葉期に達した時に本発明化合物を所定濃度に調整した薬液10 皿をスプレーガンにて散布した。薬液が乾燥した後、うどんこ病菌の分生胞子を振り掛け接種し、20 ℃の恒温室内に保った。接種6から8日後に胞子形成面積を調査した。その結果、前記化合物中、化合物No.1-1、1-2、1-4、1-5、1-6、1-7、1-8、1-10、1-11、1-12、1-13、1-14、1-15、1-16、1-17、1-18、1-19、1-20、1-21、1-22、1-23、1-24、1-35、1-36、1-37、2-1、2-2、2-3、2-4、2-5、2-6が125 ppmで薬剤無処理と比較し90 %以上の防除効果を示した。

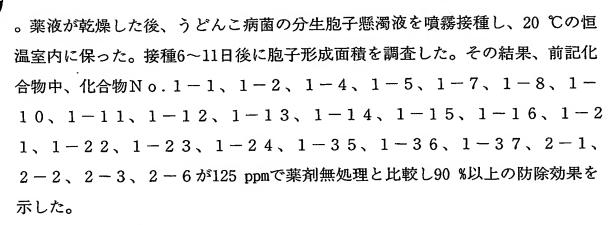
[0044]

試験例2 イネいもち病予防効果試験

[0045]

試験例3 キュウリうどんこ病予防効果試験

直径7.5 cm のポリ鉢でキュウリ (品種:四葉) を栽培し、1.5 葉期に達した時に本発明化合物を所定濃度に調整した薬液10 LLをスプレーガンにて散布した



[0046]

上記の試験で、優れた予防効果を示す化合物について、上記試験方法に加えて、 降雨による効果の変動を考慮した下記条件の試験方法により効果を確認した。 以下に、本発明に係わる農園芸用殺菌剤の耐雨性試験例を記載する。

[0047]

試験例4 キュウリうどんこ病耐雨性試験

上記の試験で効果を示した化合物について、より実使用に近い状況を想定し、 降雨による効果の変動を調査した。

直径7.5 cmのポリ鉢でキュウリ(品種:四葉)を栽培し、1.5葉期に達した時に本発明化合物を所定濃度に調整した薬液をスプレーガンにて散布した(1000 L/ha相当)。処理翌日に10 mm/hの人工降雨を1時間処理し、無降雨処理(予防)の苗とともにうどんこ病分生胞子懸濁液を噴霧接種し、20 ℃の恒温室内に保った。接種6から11日後に病斑数を調査し、薬剤無処理と比較し防除率を算出した。結果を第5表に示す。



【表12】

第5表 キュウリうと	どんこ病防除率((%)
	500 g	ai/ha
化合物No.	予防	降雨
1-1	100	100
1-12	100	68
1-14	100	100
1-15	100	100
1-23	100	100
1-24	100	85
1-35	100	100
1-37	100	100
2 - 1	100	0
2-2	100	35
2-3	100	0
2-4	92.5	35

95

90

[0048]

【発明の効果】

2 - 5

2 - 6

以上のように、本発明の特定の3-ベンゾイル-2,4,5-置換ピリジン誘導体また はその塩は、殺菌剤の有効成分として優れた効果を示し、かつ散布後に作物が降 雨を被った場合においても優れた効果を発揮できる。

0

0



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 本発明は、新規なベンゾイルピリジン誘導体またはその塩を含有する殺菌剤に関する。

【解決手段】 薬剤散布後に作物が降雨を被った場合において優れた効果を発揮できる、いわゆる耐雨性を有する特定の3-ベンゾイル-2,4,5-置換ピリジン誘導体またはその塩からなる化合物群またはそれらを含有する殺菌剤を提供することにより、薬剤散布後の降雨を考慮して薬剤の使用回数或いは使用量等を増やす必要がなく、より安いコスト、より少ない手間で作物を病害から守ることができる。

【選択図】

なし



認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-317759

受付番号 50201650368

書類名 特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成14年11月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年10月31日



特願2002-317759

出願人履歴情報

識別番号

[000000354]

1. 変更年月日

1993年 6月21日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

氏 名 石原産業株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.